

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-167687

(P2001-167687A)

(43)公開日 平成13年6月22日(2001.6.22)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード*(参考)

H 0 1 J 1/14

H 0 1 J 1/14

B 5 C 0 1 5

61/06

61/06

K

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平11-346967

(22)出願日

平成11年12月6日(1999.12.6)

(71)出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 高橋 誠

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72)発明者 浜田 宗光

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子放出材料、電極および放電灯

(57)【要約】

【課題】 放電時の蒸発が少なく、かつ、イオンスタックタリングに対する耐性が高い電子放出材料と、この電子放出材料を用いた電極と、この電極を有する放電灯とを提供することである。

【解決手段】 Ba、SrおよびCaの少なくとも1種からなる第1成分と、Ta、Zr、Nb、TiおよびHfの少なくとも1種からなる第2成分とを金属元素成分として含み、第2成分中におけるTaの比率が98原子%以下であり、第1成分をM^I、第2成分をM^{II}でそれぞれ表したとき、少なくともM^I₅M^{II}₄O₁₅型結晶を含む複合酸化物を主成分とする電子放出材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ba、SrおよびCaの少なくとも1種からなる第1成分と、Ta、Zr、Nb、TiおよびHfの少なくとも1種からなる第2成分とを金属元素成分として含み、第2成分中におけるTaの比率が98原子%以下であり、第1成分をM¹、第2成分をM¹¹でそれぞれ表したとき、少なくともM¹₅M¹¹₄O₁₈型結晶を含む複合酸化物を主成分とする電子放出材料。

【請求項2】 第1成分と第2成分との合計に対し、第1成分のモル比をXとし、第2成分のモル比をYとしたとき、

$$0.8 \leq X/Y \leq 1.5$$

である請求項1の電子放出材料。

【請求項3】 元素M (Mは、Mg、Sc、Y、ランタノイド、V、Cr、Mo、W、Fe、NiおよびAlの少なくとも1種) を金属元素成分として含有する請求項1または2の電子放出材料。

【請求項4】 前記元素Mを酸化物換算で0質量%超10質量%以下含有する請求項3の電子放出材料。

【請求項5】 第1成分をM¹、第2成分をM¹¹でそれぞれ表したとき、

M¹₄M¹¹₂O₉型結晶、

M¹M¹¹₂O₆型結晶、

M¹₆M¹¹M¹¹₄O₁₈型結晶、

M¹₇M¹¹₆O₂₂型結晶およびM¹M¹¹O₃型結晶の少なくとも1種を含む請求項1～4のいずれかの電子放出材料。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかの電子放出材料を有する電極。

【請求項7】 請求項6の電極を有する放電灯。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、蛍光ランプ等の種々の放電灯や陰極線管の電極、プラズマディスプレイ、蛍光表示管等の電極などに利用可能な電子放出材料と、この電子放出材料を用いた電極と、この電極を有する放電灯とに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、省エネルギー、省資源の社会的要求が高まりつつあり、それに対応して、一般照明用光源やディスプレイの省エネルギー化が積極的に進められている。例えば、白熱電球から、よりエネルギー効率が高く寿命も長い電球形蛍光ランプへの置き換えや、ブラウン管から、よりエネルギー消費量の少ない液晶ディスプレイへの置き換えが急速に進んでいる。それに伴って、電球形蛍光ランプ用や、液晶ディスプレイのバックライト光源用として、蛍光ランプの利用が急速に進んでいる。同様に、ブラウン管の陰極線管やプラズマディスプレイ、蛍光表示管などについても、エネルギー効率が高く省エネルギー化が可能な電極が要求されている。

【0003】 従来、蛍光ランプの電極としては、BaOを主成分とする酸化物電極が一般に利用されている。このような電極は、例えば特開昭59-75553号公報に記載されている。しかし、BaOを主成分とする酸化物電極は、電子放出性がよい反面、比抵抗が高い。そのため、大きな電子放出電流を得ようとする高温になってしまい、その結果、蒸気圧が高くなって蒸発が多くなるので、寿命が短くなるという問題が生じる。また、BaOを主成分とする酸化物電極では、Baの炭酸塩を塗布したタングステンコイルに電流を流して炭酸塩を酸化物とし、その際に脱炭酸を行う必要がある。しかし、この電極を細管化した蛍光ランプに適用する場合、脱炭酸が不十分となりやすく、その結果、ランプのバルブ内に炭酸ガスが残留して放電が不安定になったり、輝度維持率が極端に悪化したりするという問題が生じる。

【0004】 また、米国特許第2,686,274号明細書には、Ba₂TiO₄などのセラミックスを還元処理することにより半導体化した棒状の電極が記載されているが、この種のセラミック半導体電極には、熱衝撃に弱い、Hgイオンや希ガスイオンによるスパッタリングによって劣化しやすい、使用可能な電流密度が小さい、という問題があった。

【0005】 このような従来の蛍光ランプ用電極に対し、本発明者らは、一端が開放し一端が閉じた円筒状の容器内にセラミック半導体を収容した構造の電極を提案し、また、この電極について、およびこの電極を用いた放電灯について、様々な改良を加えている(特公平6-103627号公報、特許第2628312号、特許第2773174号、特許第2754647号、特開平4-43546号公報、特開平6-267404号公報、特開平9-129177号公報、特開平10-12189号公報、特開平6-302298号公報、特開平7-142031号公報、特開平7-262963号公報、特開平10-3879号公報)。これらの電極は、耐スパッタリング性が良好であり、また、蒸発しにくい、劣化しにくく長寿命であるという特徴をもつ。しかし、耐スパッタリング性および蒸発しにくさについては、さらなる改良が望まれる。

【0006】 また、蛍光ランプ等の放電灯用電極のほか、熱陰極動作または冷陰極動作による放電を利用する各種電極、例えば、ブラウン管、電子顕微鏡、プラズマディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイなどに使用される電極においても、蒸発やイオンスパッタリングによる劣化などが問題となっており、寿命の向上が望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、放電時の蒸発が少なく、かつ、イオンスパッタリングに対する耐性が高い電子放出材料と、この電子放出材料を用いた電極と、この電極を有する放電灯とを提供することで

ある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)～(7)の本発明により達成される。

(1) Ba、SrおよびCaの少なくとも1種からなる第1成分と、Ta、Zr、Nb、TiおよびHfの少なくとも1種からなる第2成分とを金属元素成分として含み、第2成分中におけるTaの比率が98原子%以下であり、第1成分をM¹、第2成分をM¹¹でそれぞれ表したとき、少なくともM¹⁵M¹¹₄O₁₅型結晶を含む複合酸化物を主成分とする電子放出材料。

(2) 第1成分と第2成分との合計に対し、第1成分のモル比をXとし、第2成分のモル比をYとしたとき、 $0.8 \leq X/Y \leq 1.5$

である上記(1)の電子放出材料。

(3) 元素M(Mは、Mg、Sc、Y、ランタノイド、V、Cr、Mo、W、Fe、NiおよびAlの少なくとも1種)を金属元素成分として含有する上記(1)または(2)の電子放出材料。

(4) 前記元素Mを酸化物換算で0質量%超10質量%以下含有する上記(3)の電子放出材料。

(5) 第1成分をM¹、第2成分をM¹¹でそれぞれ表したとき、M¹⁴M¹¹₂O₉型結晶、M¹M¹¹₂O₆型結晶、M¹⁶M¹¹M¹¹₄O₁₈型結晶、M¹⁷M¹¹₆O₂₂型結晶およびM¹M¹¹O₃型結晶の少なくとも1種を含む上記(1)～

(4)のいずれかの電子放出材料。

(6) 上記(1)～(5)のいずれかの電子放出材料を有する電極。

(7) 上記(6)の電極を有する放電灯。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の電子放出材料が含有する上記複合酸化物は、蒸気圧が低い。そのため、蒸発による電極劣化が少ない。したがって、熱陰極動作を行う電極に適用したときに、従来の電極よりも寿命が著しく長くなる。

【0010】また、上記複合酸化物は、イオンスパッタリングされても消耗しにくい。したがって、陰極降下電圧が大きいためにイオンスパッタリングが激しくなる冷陰極動作においても、消耗が少なく長寿命が実現する。

【0011】以下、本発明の電子放出材料について詳細に説明する。

【0012】電子放出材料

本発明の電子放出材料は、Ba、SrおよびCaの少なくとも1種からなる第1成分と、Ta、Zr、Nb、TiおよびHfの少なくとも1種からなる第2成分とを、金属元素成分として含む。第1成分は、低仕事関数の電子放出成分である。第2成分は、電子放出材料の低抵抗化および高融点化のために必要な成分である。第2成分中におけるTaの比率は、98原子%以下、好ましくは95原子%以下である。第2成分中におけるTaの比率

が高すぎると、第1成分(特にBa)の蒸発温度が低くなり、例えば放電灯の寿命に悪影響を与える。

【0013】本発明の電子放出材料は、複合酸化物を主成分とする。上記第1成分をM¹、上記第2成分をM¹¹でそれぞれ表したとき、この複合酸化物は、少なくともM¹⁵M¹¹₄O₁₅型結晶を含む。M¹⁵M¹¹₄O₁₅型結晶において、酸素のモル比は15に限定されない。実際の生成物は、酸素欠陥等が存在することにより、酸素のモル比の範囲は $15 \pm \delta$ として表される。ここで δ は、好ましくは0.5、より好ましくは0.3である。酸素のモル比がこのような範囲に存在すれば、電子放出材料の蒸発およびスパッタリングによる消耗の抑制効果が高くなる。

【0014】なお、WO97/24749号公報には、低圧放電ランプの電極にコートする電子放射物質として、Ba₅Ta₄O₁₅を選択し得ることが記載されている。ただし、同公報にはBa₅Ta₄O₁₅の実施例は記載されておらず、その特性は確認されていない。本発明では、第2成分としてTaだけを用いることはないため、本発明は同公報記載の発明とは異なる。また、上述したように、第2成分としてTaだけを用いた場合、不都合が生じる。

【0015】本発明の電子放出材料中には、M¹⁵M¹¹₄O₁₅型結晶以外の複合酸化物、例えば、M¹⁴M¹¹₂O₉型結晶、M¹M¹¹₂O₆型結晶、M¹⁶M¹¹M¹¹₄O₁₈型結晶、M¹⁷M¹¹₆O₂₂型結晶およびM¹M¹¹O₃型結晶等の少なくとも1種が含まれていてもよい。本発明の電子放出材料には、電子放出材料としての性能が高く、しかも、化合物としての安定性が高いことから、複合酸化物以外の化合物(後述する炭化物および窒化物は除く)は含まれないことが好ましい。

【0016】電子放出材料は、上記複合酸化物のほか、炭化物および/または窒化物、特にTaC等のM¹¹炭化物を含有していてもよい。この炭化物や窒化物は、後述するように、電子放出材料製造の過程で第2成分の一部が炭化物や窒化物となる結果、含有されるものである。これらの炭化物および窒化物は、高融点で導電性の高い物質であるため、これらが含まれていても電子放出特性や耐スパッタリング性は全く損なわれない。なお、第2成分のうち例えばTaは炭化物となりやすく、Zrは窒化物となりやすい。

【0017】電子放出材料中の各結晶の存在は、X線回折により確認することができる。本発明の電子放出材料の典型的なX線回折パターンを、図6に示す。図6に示すパターンは、実質的にM¹⁵M¹¹₄O₁₅単一相からなる電子放出材料のものである。本発明の電子放出材料は、M¹⁵M¹¹₄O₁₅型結晶を主成分とすることが好ましく、実質的にこの結晶だけから構成されることがより好ましい。ただし、上述したように、炭化物および/または窒化物が含まれていても問題はない。なお、M¹⁵M¹¹₄O

10

20

30

50

M^{15} 型結晶が主成分であるとは、X線回折パターンにおいてそれぞれの結晶の最大ピーク強度を比較したとき、 $M^{15}M^{11}O_{15}$ 以外の結晶の最大ピーク強度が $M^{15}M^{11}O_{15}$ 型結晶の最大ピーク強度の50%以下、好ましくは30%以下であることを意味する。ただし、例えば $BaZrO_3$ と $Ba_5Ta_4O_{15}$ のように、最大ピーク位置がほぼ一致する2種またはそれ以上の酸化物が同時に生成している場合には、2番目に大きなピークの強度を用いて、 $M^{15}M^{11}O_{15}$ 型結晶の最大ピークとの比較を行う。

【0018】電子放出材料において、第1成分、第2成分の合計に対し、第1成分のモル比をX、第2成分のモル比をYとしたとき、好ましくは

$$0.8 \leq X/Y \leq 1.5$$

であり、より好ましくは

$$0.9 \leq X/Y \leq 1.2$$

である。X/Yが小さすぎる場合、放電により第1成分が早期に枯渇してしまうほか、耐スパッタリング性が不十分となる。一方、X/Yが大きすぎる場合、放電中に電子放出材料の蒸発およびスパッタリングによる飛散が生じやすくなる。そのため、いずれの場合でも、例えば放電灯に適用した場合には管壁黒化による輝度低下が生じやすくなる。

【0019】電子放出材料は、第1成分および第2成分以外の金属元素成分を含有していてもよい。このような金属元素成分としては、元素M（Mは、Mg、Sc、Y、ランタノイド、V、Cr、Mo、W、Fe、NiおよびAlの少なくとも1種）が挙げられる。元素Mは、焼結性向上のために必要に応じて添加される。電子放出材料中における元素Mの含有量は、酸化物換算で好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。元素Mの含有量が多すぎると、電子放出材料の融点が低くなってしまうため、高温使用時の蒸気圧が高くなって寿命が短くなる。一方、元素M添加による効果を十分に発揮させるためには、元素Mの含有量は0.5質量%以上とすることが好ましい。なお、酸化物換算での含有量とは、化学量論組成の酸化物、すなわち、 MgO 、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、ランタノイド酸化物（ La_2O_3 等）、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 NiO および Al_2O_3 に換算して求めた含有量である。

【0020】元素Mは、前記複合酸化物中においてM¹の一部またはM¹¹の一部と置換されているか、または置換されずに、酸化物、窒化物、炭化物などとして前記複合酸化物と混合された状態となっている。なお、前記複合酸化物結晶においてM¹の一部またはM¹¹の一部が他の金属元素で置換されていることは、X線回折におけるピークのシフトおよびピーク強度比の変化により確認することができる。

【0021】本発明の電子放出材料は、動作温度（通

常、熱陰極では900~1400℃程度、冷陰極では700~1000℃程度）において電子放出材料として優れた性能を示し、大きな放電電流を流すことによって高温となった場合でも、蒸気圧が低いために消耗が少ない。

【0022】電子放出材料の製造方法

本発明の電子放出材料を粉末または焼結体として得るには、例えば図1に工程の流れを示す方法を利用することができる。以下、各工程について説明する。

10 【0023】秤量工程

秤量工程では、出発原料を最終組成に応じて秤量する。出発原料として用いる化合物は、酸化物および/または焼成により酸化物となる化合物、例えば炭酸塩、蓚酸塩などを用いればよいが、通常、第1成分を含む化合物には、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ および $CaCO_3$ を用いることが好ましく、第2成分を含む化合物には、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 および HfO_2 を用いることが好ましい。また、前記元素Mの出発原料としては、 $MgCO_3$ 、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、ランタノイド酸化物（ La_2O_3 等）、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 NiO および Al_2O_3 を用いることが好ましい。

【0024】混合工程

混合工程では、秤量した出発原料を混合し、原料粉末を得る。混合には、ボールミル法、摩擦ミル法、共沈法などの方法を用いることができる。混合後、脱水加熱乾燥法または凍結乾燥法などで乾燥する。

【0025】焼成工程

焼成工程では、原料粉末を空気中等の酸化性雰囲気中または還元性雰囲気中で焼成すればよいが、電子放出性が良好となることから、好ましくは還元性雰囲気中で焼成する。焼成温度は、好ましくは800~1700℃、より好ましくは800~1500℃、さらに好ましくは900~1300℃とする。焼成温度が低すぎると $M^{15}M^{11}O_{15}$ 等の複合酸化物が生成しにくく、電子放出材料としての性能が不十分となりやすい。一方、焼成温度が高すぎると焼結が進んで粉砕しにくくなり、また、複合酸化物の溶融や分解が生じることもある。焼成時間（温度保持時間）は、通常、0.5~5時間程度とすればよい。この焼成は、粉末の状態で行ってもよく、取り扱いを容易にするために粉末を成形した状態で行ってもよい。

【0026】還元性雰囲気を構成するガスとしては、窒素等の中性ガス、Ar等の不活性ガス、CO、 H_2 等の還元性ガス、炭素を構成成分とするガス（例えばベンゼンや一酸化炭素など）などが挙げられる。これらのガス中で焼成した場合、複合酸化物以外に、前記第2成分の炭化物および/または窒化物も同時に生成されることがある。

【0027】粉砕工程

粉碎工程では、焼成工程で得られた電子放出材料を粉碎する。この粉碎には、ボールミルや気流粉碎を利用すればよい。粉碎工程を設けることにより、電子放出材料の粒径を小さくでき、かつ、粒度分布を狭くできるので、電子放出性の向上およびそのばらつきを小さくできる。したがって、粉碎工程は設けることが好ましい。最終的に焼結体を得る場合には、次の成形工程に進む。

【0028】粉碎後、造粒工程を必要に応じて設ける。造粒工程では、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリエチレンオキサイド（PEO）などの有機系バインダを含む水溶液を用いて粉碎粉を顆粒化する。造粒手段は特に限定されず、例えば、噴霧乾燥法、押出造粒法、転動造粒法や、乳鉢、乳棒を用いる方法などを利用することができる。

【0029】成形工程

成形工程では、目的とする電極形状の成形体を圧縮成形により得る。

【0030】焼結工程

焼結工程では、成形体を焼成し、焼結体（電極）を得る。焼成温度は、好ましくは、800～2000℃、さらに好ましくは1100～1700℃で行う。焼成温度が低すぎると焼結体の密度が不十分となりやすく、焼成温度が高すぎると、組成ずれが生じたり、セッターと反応したりしやすい。焼成時間は、通常、0.5～5時間程度とすればよい。焼成雰囲気は特に限定されず、空気中等の酸化性雰囲気であっても、上記した還元性雰囲気であってもよい。

【0031】なお、混合工程と焼成工程との間に成形工程を設けることにより、焼成工程が焼結工程を兼ねる構成としてもよい。

【0032】電子放出材料膜の製造方法

電子放出材料を膜として得るに際しては、例えば図2に工程の流れを示す方法を利用することができる。以下、各工程について説明する。

【0033】秤量工程

図1に示す秤量工程と同様にして行う。

【0034】混合工程

図1に示す混合工程と同様にして行う。

【0035】スラリー調製工程

スラリー調製工程では、出発原料の混合物をスラリー化する。上記混合工程において湿式混合を行う場合には、混合工程がスラリー調製工程を兼ねる構成とすることが好ましい。スラリー化に用いる分散媒は、上記混合工程において説明したように、水系であっても有機系であってもよい。

【0036】スラリー調製工程では、必要に応じてバインダを添加する。バインダの種類は特に限定されず、有機系分散媒に対しては、例えばエチルセルロース、ポリビニルブチラール等の通常の各種バインダから適宜選択すればよく、水系分散媒に対しては、例えばポリビニル

アルコール、セルロース、水溶性アクリル樹脂などを用いればよい。

【0037】スラリー中の固相分濃度、あるいはスラリーの粘度は、塗膜形成方法に応じて適宜決定すればよいが、通常、スラリー粘度は0.01～10⁵mPa・s程度とすることが好ましい。

【0038】塗膜形成工程

この工程では、調製したスラリーを用いて基材表面に塗膜を形成する。基材構成材料は特に限定されず、各種金属やセラミックス等のいずれであってもよい。

【0039】塗膜形成方法は特に限定されず、必要とされる塗膜厚さなどに応じ、例えば、印刷法、ドクターブレード法、スプレー法などの各種方法から適宜選択すればよい。

【0040】焼成工程

焼成工程では、図1に示す方法における焼成工程と同様にして、塗膜を焼成する。

【0041】なお、図2に示す方法では、塗膜中において複合酸化物を生成させているが、図2に示す方法のほか、塗膜形成前に複合酸化物を生成させておく方法も利用できる。すなわち、図1に示す方法を利用して得た電子放出材料粉末を利用して、上記塗膜形成工程と同様にして塗膜を形成し、この塗膜に対し乾燥および脱バインダのための熱処理を施すことにより、電子放出材料膜を得てもよい。

【0042】電極

本発明の電子放出材料は、蛍光ランプ等の各種放電灯用の電極に好適である。その場合、熱陰極動作の電極としても、冷陰極動作の電極としても利用可能である。例えば、本発明者らが提案している前記電極、すなわち、図3に示すように、一端が開放し一端が閉じた筒状の容器1内にセラミック半導体からなる顆粒2を収容した構造の電極において、前記セラミック半導体として本発明の電子放出材料を用いたり、さらに、筒状の容器1にも本発明の電子放出材料を用いたりすることができる。また、本発明の電子放出材料を棒状の焼結体とし、この焼結体をタングステンコイルの中空部に挿入し、固定して電極を構成してもよい。

【0043】本発明の電子放出材料を膜として利用する場合、例えば、線状体（コイル状やダブルコイル状のフィラメントなど）や板状体である基材の表面に、電子放出材料膜を形成して電極とすることができる。基材構成材料としては、例えばW、Mo、Ta、Ni、Zr、Ti等の各種金属、またはこれらの少なくとも1種を含有する合金、あるいは、ZrO₂、Al₂O₃、MgO、AlN、Si₃N₄等のセラミックス、またはこれらの少なくとも1種を含有するセラミックス（SIALON等）を用いることができる。また、このほか、電子放出材料の出発原料を含有する塗膜と、導電材料を含有する塗膜とを、印刷法やシート法により積層し、これを焼成して積層型

の電極としてもよい。

【0044】本発明の電子放出材料を膜として利用する場合、膜の厚さは、通常、 $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ 程度とすればよい。電子放出材料膜中における電子放出材料粒子の平均粒径は、好ましくは $0.05 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。膜中における平均粒径をさらに小さくしようとすると、取り扱いが困難な微小粒子を用いなければならなくなる。また、このような微小粒子は凝集して2次粒子となりやすく、そのため、粒度分布が広がってしまい、均一な塗膜を形成しにくくなる。一方、膜中における平均粒径が大きすぎると、電子放出材料粒子の脱落が生じやすく、また、塗布の際の作業性も悪くなり、また、電子放出性も悪くなる。

【0045】本発明の電子放出材料は、蛍光灯等の各種放電灯用の電極のほか、ブラウン管の電子銃用電極、プラズマディスプレイの電極、フィールドエミッションディスプレイの電極、蛍光表示管の電極、電子顕微鏡の電極などの電子放出材料として用いることもできる。これらのいずれにおいても、本発明による効果、すなわち電極の長寿命化および特性向上は実現する。

【0046】放電灯

図4に、図3に示す電極を有する熱陰極動作の放電灯の構成例を示す。なお、同図には管端部付近だけを示してある。この放電灯は、細管化が可能な構造を有するものである。

【0047】この放電灯は、内面に蛍光体が塗布され、気密封止されたバルブ9を有する。バルブ9内には、希ガス（He、Ne、Ar、KrおよびXeの少なくとも1種）が封入されている。バルブ9内における希ガスの圧力は、通常、 $1330 \sim 22600 \text{Pa}$ であることが好ましい。希ガスの圧力をこの範囲に設定することにより、高輝度化および長寿命化が可能となる。

【0048】バルブ9の端部には、リード線5が挿通されている。バルブ9内に存在するリード線5の端部には、リード線拡大部6が形成されている。リード線拡大部6には、導電性パイプ7が接続されている。なお、他の手段によりリード線5を導電性パイプ7に接続することが可能であれば、リード線拡大部6を設けなくてもよい。導電性パイプ7は、電気伝導度の高い材料から構成すればよいが、真空中においてガス放出の少ない材料、例えばNiを用いれば、放電灯製造時に不純物を含むガスの発生が抑えられ、安定した放電が可能となるので、好ましい。ただし、導電性パイプ7をセラミックスから構成してもよい。導電性パイプ7内には、これと接して容器1が配置され、容器1内には電子放出材料2が充填されている。また、導電性パイプ7内の容器1とリード線拡大部6との間には、水銀ディスベンサ材料3を充填した金属パイプ4が配置されている。金属パイプ4は、両端が開放された筒状体であり、Ni等の金属から構成すればよい。導電性パイプ7の金属パイプ4を包囲する

部分には、スリット状の開口（図示せず）が形成されている。水銀ディスベンサ材料3中の水銀は、金属パイプ4に対する高周波加熱などにより蒸気とされ、金属パイプ4とリード線拡大部6との間および金属パイプ4と容器1との間を通り、上記開口を経て放電空間10に放出される。なお、上記開口は、水銀蒸気の放出が可能であってかつ容器1の保持を妨げないものであれば、スリット状に限らずどのような形状であってもよい。また、水銀ディスベンサ材料3を設けることも必須ではなく、封止の過程で水銀をバルブ内に供給する構成としてもよい。

【0049】図5に、冷陰極動作の放電灯の構成例を示す。なお、同図には管端部付近だけを示してある。従来、冷陰極にはNi等からなる金属製の筒状体を用いることが一般的であり、エミッタを利用する場合には、上記筒状体を電極基材として、その周面に例えばBaOからなるエミッタの塗膜を設ける。本発明を冷陰極放電灯に適用する場合には、従来のエミッタ塗膜の替わりに、上記電子放出材料を含有する塗膜を電極基材表面に設ければよい。なお、電極基材の構成材料としては、Niのほか、例えばW、Ti、Zr、Mo、Ta等の高融点金属、またはこれらの少なくとも1種を含有する合金を好ましく用いることができる。

【0050】図5に示すこの放電灯は、内面に蛍光体9Aが塗布され、気密封止されたバルブ9を有する。バルブ9内には、希ガスが封入されている。バルブ9の端部には、リード線5が挿通されている。バルブ9内に存在するリード線5の端部には、バルブ端部を塞ぐステム9Bを貫通して内部導入線6Aが設けられている。内部導入線6Aには、電極基材となる導電性パイプ7が接続されている。導電性パイプ7の内周面には、電子放出材料膜2Aが形成されている。この放電灯は、封止の過程で水銀をバルブ内に供給する構造である。

【0051】なお、本発明の電子放出材料を使用した電極は、上記構造の放電灯に限らず適用可能である。例えば、前記各公報において本発明者らが既に提案している各種構造の放電灯への適用が可能である。

【0052】

【実施例】以下に示す手順で電子放出材料を製造した。

【0053】まず、第1成分および第2成分の出発原料として、 BaCO_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 および HfO_2 を準備した。ボールミルにより20時間湿式混合した。なお、各金属成分のモル比は、表1～表3に示されるものとした。

【0054】次いで、混合物を乾燥した後、空気中において 1100°C で2時間焼成し、電子放出材料を得た。各電子放出材料をボールミルにより20時間湿式粉碎した後、乾燥し、平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$ の電子放出材料粉末サンプルを得た。

【0055】これらのサンプルをX線回折により分析したところ、すべてにおいて $M^{15}M^{14}O_{15}$ 型結晶が検出され、また、一部のサンプルでは、前記した他の複合酸化物も検出された。そして、すべてのサンプルにおいて、複合酸化物以外のピークは実質的に認められなかった。図6にサンプルNo. 7のX線回折パターンを、図7にサンプルNo. 9のX線回折パターンをそれぞれ示す。

【0056】これらのサンプルにおいて、金属元素成分の構成比は、出発原料における構成比とほぼ同じであった。なお、金属元素成分の構成比は、蛍光X線分析により測定した。

【0057】次いで、各サンプルにポリエチレングリコールの1%水溶液を加えてスラリーとした。このスラリーをタングステンコイルに塗布し、空気中において100℃で30分間乾燥して、電極を得た。

【0058】これらの電極をカソードとして、プレートと対向させたシステムを作製した。このシステムにおいて、タングステンコイルに直流を通电して加熱し、そのときの電極温度と飽和プレート電流とを測定した。その結果をリチャードソン-ダッシュマンプロットとし、その傾きから仕事関数を算出した。結果を各表に示す。

【0059】なお、比較のために、市販のランプに使用されているBaO系電子放出材料{(Ba, Sr, Ca)O+ZrO₂}を用いた従来の電極も作製し、これについても仕事関数を測定した。その結果、仕事関数は1.9eVであった。この値は、従来の文献において知ら*

*れているBaO系エミッタの仕事関数とほぼ同じである。したがって、この方法は十分に信頼性の高い測定方法であるといえる。

【0060】また、各サンプルについて、吸収法によりBaの蒸発温度を測定した。結果を各表に示す。測定に際しては、Baの拡散を抑えるために、直径8mmの二極放電管にArガス(封入圧力2.67kPa)と水銀とを封入した放電管を用いた。なお、この放電管のタングステンフィラメントには、電子放出材料を塗布した。このフィラメントに直流電流を流して電子放出材料を加熱し、50μmの測定スポットをもつ放射温度計で電子放出材料の温度を測定した。また、ホローカソードランプ(浜松ホトニクス社製のL233-53NB)の光を、レンズで平行光線にして径を約2cmに絞り、上記放電管に入射させた。放電管から出射した光をレンズで集光し、分光器(日本分光工業社製のCT-25C)を通して光電子増倍管(浜松ホトニクス社製のR374)で増幅し、得られた電圧をデジタルマルチメータで測定した。なお、分光器の中心周波数は、Baの主発光スペクトルである554nmに調整した。各表に示すBa蒸発温度は、電圧の減衰量が3%のときの温度である。なお、従来の電極に用いたBaO系電子放出材料におけるBa蒸発温度は、1100℃であった。

【0061】

【表1】

サンプル No.	組成(モル比)								仕事 関数 (eV)	Ba 蒸発 温度(℃)
	Ba	Sr	Ca	Ta	Zr	Nb	Ti	Hf		
1 (比較)	1.0	0	0	1.0	0	0	0	0	2.3	1400
2 (比較)	0.5	0.5	0	1.0	0	0	0	0	2.6	1420
3 (比較)	0.5	0	0.5	1.0	0	0	0	0	2.8	1470
4 (比較)	0.4	0.3	0.3	1.0	0	0	0	0	2.7	1450
5	1.0	0	0	0.98	0.02	0	0	0	2.3	1500 以上
6	1.0	0	0	0.95	0.05	0	0	0	2.4	1500 以上
7	1.0	0	0	0.9	0.1	0	0	0	2.4	1500 以上
8	1.0	0	0	0.7	0.3	0	0	0	2.5	1500 以上
9	1.0	0	0	0.5	0.5	0	0	0	2.6	1500 以上
10	1.0	0	0	0.3	0.7	0	0	0	2.8	1500 以上
11	1.0	0	0	0.1	0.9	0	0	0	2.9	1500 以上
12	1.0	0	0	0.5	0	0	0	0.5	2.7	1500 以上
13	1.0	0	0	0	0.5	0.5	0	0	2.7	1500 以上
14	1.0	0	0	0	0.5	0	0	0.5	2.9	1500 以上
15	1.0	0	0	0	0	0.5	0	0.5	2.8	1500 以上
16	1.0	0	0	0	0	0	0.5	0.5	2.8	1500 以上
17	1.0	0	0	0.4	0.3	0.3	0	0	2.7	1500 以上
18	1.0	0	0	0.4	0.3	0	0.3	0	2.8	1500 以上
19	1.0	0	0	0.4	0.3	0	0	0.3	2.6	1500 以上
20	1.0	0	0	0.4	0	0.3	0	0.3	2.9	1500 以上
21	1.0	0	0	0.4	0	0	0.3	0.3	2.8	1500 以上
22	1.0	0	0	0	0.4	0.3	0.3	0	2.8	1500 以上
23	1.0	0	0	0	0.4	0.3	0	0.3	2.7	1500 以上
24	1.0	0	0	0	0.4	0	0.3	0.3	2.7	1500 以上
25	1.0	0	0	0	0	0.4	0.3	0.3	2.8	1500 以上
26	1.0	0	0	0	0.3	0.3	0.2	0.2	2.9	1500 以上

【0062】

【表2】

サンプル No.	組成				仕事関数 (eV)	Ba 蒸発 温度(℃)
	モル比			質量%		
	Ba	Ta	Zr			
27	1.0	0.9	0.1	3	2.4	1500 以上
28	1.0	0.9	0.1	5	2.5	1500 以上
29	1.0	0.9	0.1	10	2.8	1500 以上

【0063】

【表3】

サンプル No.	組成				仕事関数 (eV)	Ba 蒸発 温度(℃)
	モル比			添加元素:質量%		
	Ba	Ta	Zr			
30	1.0	0.9	0.1	Mg:5	2.5	1500 以上
31	1.0	0.9	0.1	Sc:5	2.6	1500 以上
32	1.0	0.9	0.1	La:5	2.4	1500 以上
33	1.0	0.9	0.1	V:5	2.5	1500 以上
34	1.0	0.9	0.1	Cr:5	2.7	1500 以上
35	1.0	0.9	0.1	Mn:5	2.8	1500 以上
36	1.0	0.9	0.1	W:5	2.6	1500 以上
37	1.0	0.9	0.1	Fe:5	2.5	1500 以上
38	1.0	0.9	0.1	Ni:5	2.5	1500 以上
39	1.0	0.9	0.1	Al:5	2.6	1500 以上
40	1.0	0.9	0.1	Ce:5	2.4	1500 以上
41	1.0	0.9	0.1	Tb:5	2.5	1500 以上
42	1.0	0.9	0.1	Pr:5	2.6	1500 以上

【0064】上記各表に示される結果から、本発明の効果が明らかである。すなわち、第2成分としてTaだけを用いた場合には、Ba 蒸発温度が低くなってしまっている。

【0065】

【発明の効果】本発明の電子放出材料は、上記した複合酸化物を含有するため、高温での蒸発が少なく、また、イオンスパッタリングされたときの消耗が少ない。そのため、例えば放電灯の電極に適用した場合に、管壁の黒化が少なく、寿命の長い放電灯が実現する。また、本発明の電子放出材料では、放電灯のバルブ内においてBaの蒸発がほとんどないことから、放電灯に封入されている水銀との間でアマルガムが生じにくい。そのため、無効水銀量が少なくなるので、封入する水銀量を減らすことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子放出材料を粉末または焼結体として製造する際の工程を示すフローチャートである。

【図2】本発明の電子放出材料を膜として製造する際の工程を示すフローチャートである。

【図3】電極の構成例を示す断面図である。

【図4】熱陰極動作の放電灯の構成例を示す断面図であ

*る。

【図5】冷陰極動作の放電灯の構成例を示す断面図である。

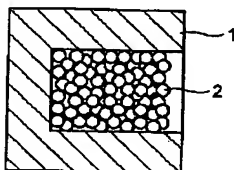
【図6】本発明の電子放出材料のX線回折パターンである。

【図7】本発明の電子放出材料のX線回折パターンである。

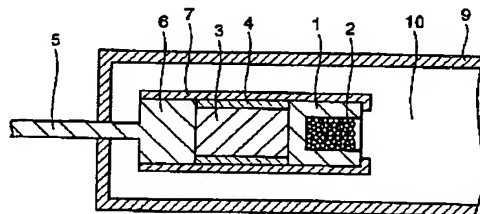
【符号の説明】

- 1 容器
- 2 電子放出材料
- 2A 電子放出材料膜
- 3 水銀ディスベンサ材料
- 4 金属パイプ
- 5 リード線
- 6 リード線拡大部
- 6A 内部導入線
- 7 導電性パイプ
- 9 バルブ
- 9A 蛍光体
- 9B ステム
- 10 放電空間

【図3】

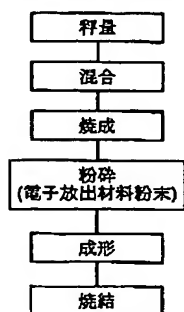


【図4】



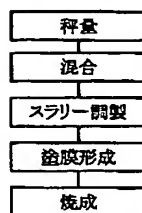
【図1】

粉末および焼結体の製造方法

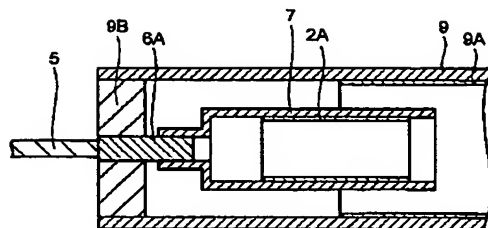


【図2】

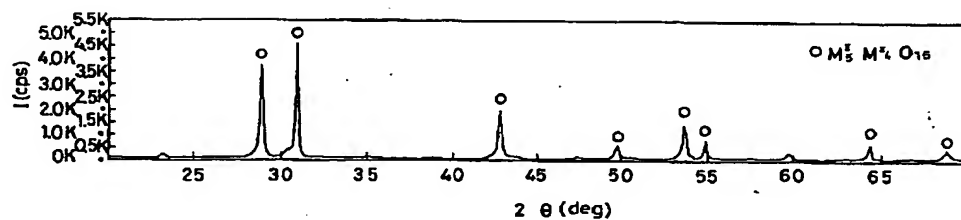
膜の製造方法



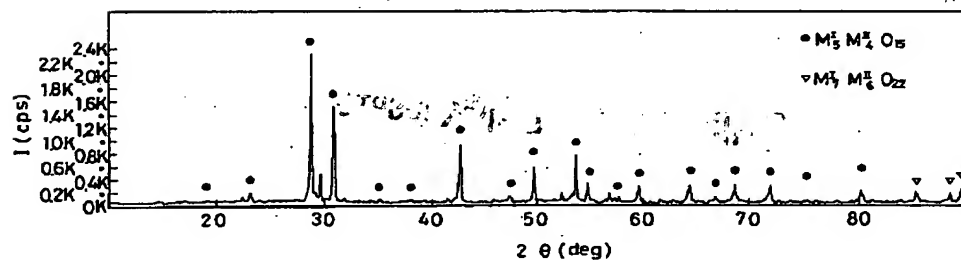
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72) 発明者 松岡 大
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
 (72) 発明者 武石 明
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 淀川 正忠
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
 Fターム(参考) 5C015 AA03 BB02 CC02 CC03 CC04 CC14

THIS PAGE BLANK (USPTO)